




Photopolymerisable composition and photopolymerisable recording material produced therefrom

Patent number: DE4027301
Publication date: 1992-03-05
Inventor: GEISLER ULRICH DR [DE]; FROMMELD HANS-DIETER DR [DE]; RUCKERT HANS DR [DE]
Applicant: HOECHST AG [DE]
Classification:
 - international: C08F2/50; G03F7/031; G03F7/09
 - european: G03F7/031
Application number: DE19904027301 19900829
Priority number(s): DE19904027301 19900829

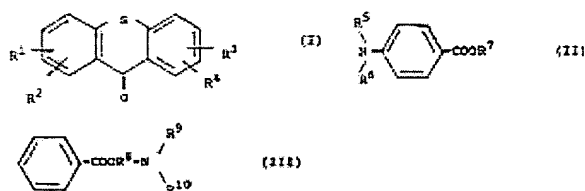
Also published as:

 EP0474009 (A1)
 JP6067427 (A)
 EP0474009 (B1)

Abstract not available for DE4027301

Abstract of corresponding document: **EP0474009**

A photopolymerisable composition is described which contains a polymeric binder, a free-radical-polymerisable compound having at least one terminal ethylenic double bond and a photoinitiator combination consisting of an N-heterocyclic compound, a thioxanthone derivative of the formula I and a dialkylamino compound of one of the formulae II or III in which R<1>, R<2>, denote hydrogen or halogen atoms or R<3> and R<4> denote alkyl, alkoxy, carboxyl, alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl groups, R<5>, R<6>, R<9> and R<10> denote alkyl groups, R<7> denotes an alkyl or alkoxyalkyl group and R<8> denotes an alkylene group. The mixture is highly photosensitive and produces photoresist templates with vertical edges.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



①⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

①⑫ Offenlegungsschrift

①⑩ DE 40 27 301 A 1

②① Aktenzeichen: P 40 27 301.6

②② Anmeldetag: 29. 8. 90

④③ Offenlegungstag: 5. 3. 92

⑤① Int. Cl. 5:

G 03 F 7/031

G 03 F 7/09

C 08 F 2/50

// C 08 F 20/20, 20/28,

20/36, G 03 F 7/032,

7/033, C 07 D 335/16,

227/00, 241/40

DE 40 27 301 A 1

⑦① Anmelder:

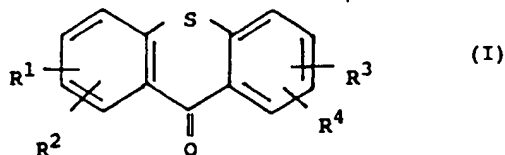
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:

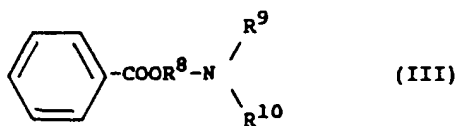
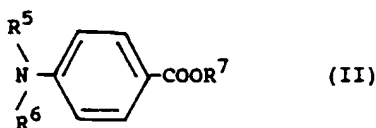
Geißler, Ulrich, Dr., 6203 Hochheim, DE; Frommeld,
Hans-Dieter, Dr.; Ruckert, Hans, Dr., 6200
Wiesbaden, DE

⑤④ Photopolymerisierbares Gemisch und daraus hergestelltes photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial

⑤⑦ Es wird ein photopolymerisierbares Gemisch beschrieben, das ein polymeres Bindemittel, eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer endständigen ethylenischen Doppelbindung und eine Photoinitiator Kombination aus einer N-heterocyclischen Verbindung, einem Thioxanthonderivat der Formel I



und einer Dialkylaminoverbindung einer der Formeln II oder III



enthält, worin

R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff- oder Halogenatome oder Alkyl-, Alkoxy-, Carboxyl-, Alkoxy-carbonyl- oder Aryloxy-carbonylgruppen

R⁵, R⁶, R⁹ und R¹⁰ Alkylgruppen

R⁷ eine Alkyl- oder Alkoxyalkylgruppe und

R⁸ eine Alkylengruppe

bedeuten. Das Gemisch ist hochlichtempfindlich und ergibt Photoresistschablonen mit senkrechten Flanken.

DE 40 27 301 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein photopolymerisierbares Gemisch, das als wesentliche Bestandteile ein polymeres Bindemittel, eine ethylenisch ungesättigte radikalisch polymerisierbare Verbindung und einen Photoinitiator enthält. Sie betrifft ferner ein photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial aus einem Schichtträger und einer photopolymerisierbaren Schicht, die aus dem vorstehend genannten Gemisch besteht. Gemische und Materialien dieser Art dienen zur Herstellung von Druckplatten, Reliefbildern und Photoresists.

Aus der Patentliteratur ist eine große Anzahl an Photoinitiatoren bekannt. Beispiele sind Benzophenon, 4,4'-Bis-dialkylamino-benzophenone, Anthrachinone, Thioxanthonderivate, Benzoin, Benzoinether, 2,4,5-Triarylimidazolyldimere, Acridin-, Phenazin-, Chinolinderivate oder Trichlormethylverbindungen, insbesondere Trichlormethyl-s-triazine.

Auch Kombinationen aus zwei oder mehreren Arten von Photoinitiatoren sind beschrieben, z. B. Kombinationen von 4,4'-Bis-dialkylamino-benzophenon mit Benzophenon oder anderen Verbindungen, Kombinationen von Benzoylmethylen-N-alkyl-naphthothiazolin und Trihalogenmethyltriazinen, Kombinationen aus einem 2,4,5-Triaryl-imidazolyldimeren und einem p-Aminophenylketon, Kombinationen von Dimethylthioxanthon und 4-Dialkylamino-benzoesäureestern (JP-A 82/23 602), Kombinationen von N-heterocyclischen Verbindungen, besonders Acridinverbindungen, mit Trichlormethylgruppen enthaltenden Verbindungen (EP-A 2 43 784) und Kombinationen aus diesen zwei Komponenten und photoreduzierbaren Farbstoffen (EP-A 2 87 817).

In der DE-A 35 03 113 werden Acylhalogenacetamidderivate sowie Gemische dieser Photoinitiatoren mit 4,4'-Bis-dialkylamino-benzophenonen, Benzophenonderivaten oder cyclischen Ketonen beschrieben. Gegenstand der US-A 36 61 588 sind Photoinitiatormischungen, bestehend aus einem p-Aminophenylketon und einer aktiven Methylen- oder Aminoverbindung. In der DE-A 26 10 842 wird ein Gemisch aus N-Phenylacridon und Trihalogenmethylverbindungen beschrieben.

Auch ternäre Photoinitiatorsysteme sind bekannt, so z. B. ein Gemisch aus einem 4,4'-Bis-dialkylamino-benzophenon, einem Benzophenonderivat und einer Verbindung mit einer Trihalogenmethylgruppe (DE-A 33 39 228).

Ein wichtiges Anwendungsgebiet solcher Gemische ist die Herstellung von Trockenresistmaterialien. Da hierbei Photoresistschichten einer Dicke in der Größenordnung von 10 bis 100 µm eingesetzt werden, kommt es darauf an, daß die Flanken der entwickelten Resistlinien möglichst senkrecht verlaufen, damit die auf dem Substrat, z. B. der Leiterplatte, abgedeckte Linie auch möglichst genau der Vorlage entspricht. An Trockenresists werden daher insbesondere drei Anforderungen gestellt:

1. Hohe Lichtempfindlichkeit,
2. Hohe Auflösung,
3. Senkrechte Flankenform.

Mit den bekannten Photoinitiatorkombinationen konnte zwar die Lichtempfindlichkeit wesentlich gesteigert werden, jedoch gelang es bisher nicht, zugleich die beiden anderen Eigenschaften zu verbessern. In der Regel bedingt eine hohe Lichtempfindlichkeit eine positive Flankenstruktur, d. h. es entsteht eine Resistlinie, die an der Basis breiter ist als an der Oberkante. Eine positive oder negative Flankenform hat wiederum eine schlechtere Auflösung zur Folge.

Aufgabe der Erfindung war es, ein photopolymerisierbares Gemisch vorzuschlagen, das den drei vorstehend genannten Anforderungen gerecht wird.

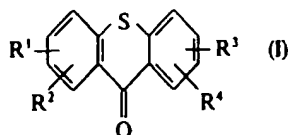
Gegenstand der Erfindung ist ein photopolymerisierbares Gemisch, das als wesentliche Bestandteile

- a) ein polymeres Bindemittel,
- b) eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer endständigen ethylenischen Doppelbindung und
- c) eine N-heterocyclische Verbindung als Photoinitiator

enthält.

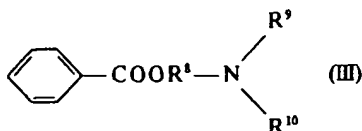
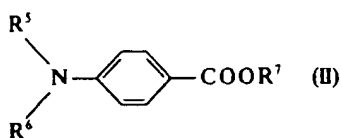
Das erfindungsgemäße Gemisch ist dadurch gekennzeichnet, daß es als weitere Photoinitiator-Komponenten

- d) ein Thioxanthonderivat der Formel I



und

- e) eine Dialkylaminoverbindung einer der Formeln II oder III



enthält, worin

R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff- oder Halogenatome oder Alkyl-, Alkoxy-, Carboxyl-, Alkoxy-carbonyl- oder Aryloxy-carbonylgruppen,
R⁵, R⁶, R⁹ und R¹⁰ Alkylgruppen,
R⁷ eine Alkyl- oder Alkoxyalkylgruppe und
R⁸ eine Alkylengruppe

bedeuten.

Erfindungsgemäß wird ferner ein photopolymerisierbares photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und einer photopolymerisierbaren Schicht vorgeschlagen, die als wesentliche Bestandteile

- a) ein polymeres Bindemittel,
- b) eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer endständigen ethylenischen Doppelbindung und
- c) eine N-heterocyclische Verbindung als Photoinitiator

enthält.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht als weitere Photoinitiator-Komponenten die vorstehend genannten Verbindungen (d) und (e) enthält.

Die Thioxanthone der Formel I sind vorzugsweise Verbindungen, in denen mindestens zwei der Reste R¹ bis R⁴, vorzugsweise drei dieser Reste Wasserstoffatome sind. Wenn diese Reste Alkyl- oder Alkoxyreste sind oder enthalten, können diese im allgemeinen 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten. Als Aryloxy-carbonylgruppen werden Phenyloxy-carbonylgruppen bevorzugt, die ggf. durch Halogenatome oder C₁-C₃-Alkylgruppen substituiert sind. Als Halogenatome werden Chlor- und Bromatome bevorzugt.

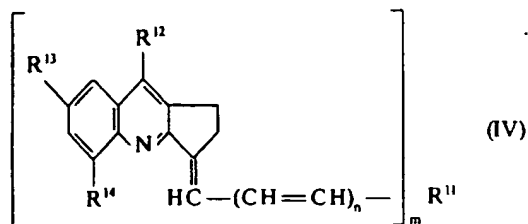
In den Dialkylaminoverbindungen der Formeln II und III sind R⁵, R⁶, R⁹ und R¹⁰ Alkylgruppen mit im allgemeinen 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. R⁷ ist im allgemeinen eine Alkylgruppe mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3, oder eine Alkoxyalkylgruppe mit 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatomen. R⁸ hat im allgemeinen 2 bis 6 Kohlenstoffatome.

Bevorzugt werden Verbindungen der Formel I mit R¹ = Alkyl und R² bis R⁴ = Wasserstoff und als Coinitiator-Verbindungen der Formel II.

Beispiele für bevorzugte N-heterocyclische Verbindungen sind in der DE-A 20 27 467 beschrieben. Es handelt sich hierbei um Verbindungen vom Acridin- oder Phenazintyp, die in einem der äußeren aromatischen Ringe ein weiteres Stickstoffatom als Heteroatom und an diesen Ringen bis zu zwei anellierte Benzolringe enthalten können und die ferner bis zu drei Substituenten tragen können, die gleich oder verschieden sind und H, Halogen, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Amino-, Acylamino- oder Aralkenylreste sind.

Als weitere N-heterocyclische Verbindungen sind Chinoxaline und Chinazoline zu nennen, wie sie in der DE-A 20 39 861 beschrieben sind. Ebenso sind die in der EP-A 3 74 704 beschriebenen substituierten Acridine geeignet.

Weitere Beispiele sind in der EP-A 2 20 589 beschrieben. Es handelt sich dabei um Chinoline, insbesondere 2,3-Dihydro-1H-cyclopenta[b]chinoline der allgemeinen Formel IV



worin

Belichtungsvorlage 1

	dunkel transparent	47 μm 300 μm	(Linien) (Abstände)
5	Breite des freigelegten Kanals (Oberkante/Unterkante)		
	A (V)	—	nicht aufgelöst
10	B (V)	71/58 μm	positive Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe Resistabhebung
	C	47/47 μm	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe

Belichtungsvorlage 2

	dunkel transparent	300 μm 46 μm	
20	Breite der Resistlinie (Oberkante/Unterkante)		
	A (V)	46/50 μm	positive Resistflanken
25	B (V)	34/31 μm	negative Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe Resistabhebung
	C	45/45 μm	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe

Belichtungsvorlage 3

	dunkel transparent	71 μm 300 μm	
35	Kanal (Oberkante/Unterkante)		
	A (V)	—	nicht aufgelöst
40	B (V)	85/76 μm	positive Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe
	C	69/69 μm	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe

Die beiliegenden Bilder (Fig. 1) zeigen mikroskopische Aufnahmen von Querschnitten durch die entsprechenden Resistmuster.

Beispiel 2

Zu Stammlösungen aus je

- 20 Gt des in Beispiel 1 angegebenen Polymeren, zugesetzt als 50%ige Lösung (40 Gt) in Ethanol/Butanol 1 : 1,
 4 Gt Trimethylolpropantriacylat,
 55 4 Gt des Diurethans aus 2 mol Hydroxyethylmethacrylat und 1 mol 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat,
 2 Gt des Umsetzungsprodukts aus 1 mol Hydroxyethylmethacrylat, 5 mol Ethylenoxid und 1 mol Butylisocyanat,
 0,45 Gt Leukokristallviolett,
 0,012 Gt Viktoriainblau FGA und
 0,03 Gt Tribrommethylphenylsulfon in
 60 26 Gt Butanon und
 13 Gt Ethanol

wurden als Photoinitiatoren

- A (V) 0,06 Gt 9-(4-Methoxy-phenyl)-acridin,
 B (V) 0,24 Gt Isopropylthioxanthon und
 0,30 Gt 4-Dimethylamino-benzoesäureethylester oder
 C 0,06 Gt 9-(4-Methoxy-phenyl)-acridin, 5
 0,24 Gt Isopropylthioxanthon und
 0,30 Gt 4-Dimethylamino-benzoesäureethylester

zugesetzt. 10
 Durch Aufschleudern wurden wie in Beispiel 1 beschriebenen Trockenresistschichten hergestellt. Es wurde laminiert, 9 s durch die unten beschriebenen Belichtungsvorlagen 4, 5 und 6 belichtet und in 1%iger Sodalösung entwickelt.

Belichtungsvorlage 4			15
dunkel	43 µm		
transparent	300 µm		
Kanal (Oberkante/Unterkante)			20
A (V)	—	nicht aufgelöst	
B (V)	54/40 µm	positive Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe	
C	44/42 µm	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe	25

Belichtungsvorlage 5			30
dunkel	56 µm		
transparent	300 µm		
Kanal (Oberkante/Unterkante)			35
A (V)	58/42 µm	positive Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe	
B (V)	70/61 µm	wie A	
C	56/54 µm	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe	40

Belichtungsvorlage 6			45
dunkel	65 µm		
transparent	300 µm		
Kanal (Oberkante/Unterkante)			50
A (V)	65/45	positive Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe	
B (V)	77/69 µm	wie A	
C	66/64 µm	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe	55

Phenylacridin führt zu einer schlechteren Auflösung, verbunden mit der Ausbildung stark positiver Resistflanken und abgerundeten Resistflanken. Das Thioxanthon/Amin-Gemisch ergibt eine reduzierte Lichtempfindlichkeit und keine 1 : 1 Wiedergabe der Strukturen. Außerdem ist die Resistflankenform positiv, insbesondere bei feinen Strukturen. Schnittbilder der Muster sind in Fig. 2 wiedergegeben. 60

Beispiel 3

Vier Stammlösungen aus je 65

54 Gt eines Polymerisats aus Methacrylsäure, Methylmethacrylat und Hexylmethacrylat (35 : 5 : 60),
 16 Gt des Diurethans aus 2 mol Hydroxyethylmethacrylat und 1 mol 2,2,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat,

30 Gt Polyethylenglykol-400-dimethacrylat,
 0,1 Gt 1,4-Bis-(4-tert.butoxy-phenylamino)-5,8-dihydroxyanthrachinon und
 0,05 Gt Samaronmarineblau HR (CI Disperse Blue 290) in
 110 Gt Butanon und
 5 110 Gt Ethanol

wurden

A (V) 0,5 Gt 9-Methylbenz[a]phenazin,

10 B 0,5 Gt 9-Methylbenz[a]phenazin,
 0,5 Gt Isopropylthioxanthon und
 0,5 Gt 4-Dimethylamino-benzoesäurebutylester,

C (V) 0,5 Gt 2,3-Bis(p-methoxyphenyl)-6-methoxychinoxalin,

15 D 0,5 Gt 2,3-Bis(p-methoxyphenyl)-6-methoxychinoxalin
 0,5 Gt Isopropylthioxanthon und
 0,5 Gt 4-Dimethylamino-benzoesäurebutylester

20 als Photoinitiatoren zugesetzt.

Die Lösungen wurden wie im Beispiel 1 beschrieben auf Polyethylenterephthalatfolie aufgebracht und getrocknet.

Die Folien wurden ebenso auf mit Kupferfolie kaschierte Phenolharz-Schichtstoffplatten laminiert und anschließend unter einer Vorlage, die aus einem Linienmuster mit 50 µm breiten schwarzen Linien und 50 µm
 25 breiten Zwischenräumen sowie einem Graustufenkeil bestand, so belichtet, daß nach dem Entwickeln mit 1%iger Sodalösung (30°C—45 Sekunden Sprühen) der Resist unter der Stufe 8 (optische Dichte 1,18) noch ausreichend gehärtet war und stehen blieb, der Resist unter der Stufe 9 (optische Dichte 1,33) aber durch den Entwickler gelöst und entfernt wurde.

Anschließend wurde die Auflösung beurteilt:

30 Die erfindungsgemäßen Muster B und D gaben das 50 µm-Balkenmuster vorzüglich wieder, bei den Mustern A und C waren die belichteten Balken zusammengewachsen, d. h. auch unter den schwarzen Linien hatte eine gewisse Lichtvernetzung und Photohärtung stattgefunden.

Patentansprüche

35 1. Photopolymerisierbares Gemisch, das als wesentliche Bestandteile

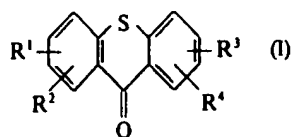
a) ein polymeres Bindemittel,

b) eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer endständigen ethylenischen Doppelbindung und

c) eine N-heterocyclische Verbindung als Photoinitiator

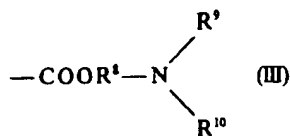
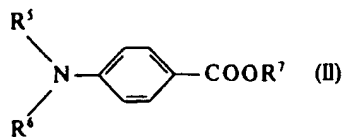
40 enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es als weitere Photoinitiator-Komponenten

d) ein Thioxanthonderivat der Formel I



50 und

e) eine Dialkylaminoverbindung einer der Formeln II oder III



enthält, worin

R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff- oder Halogenatome oder Alkyl-, Alkoxy-, Carboxyl-, Alkoxycarbonyl- oder Aryloxycarbonylgruppen,

R⁵, R⁶, R⁹ und R¹⁰ Alkylgruppen,

R⁷ eine Alkyl- oder Alkoxyalkylgruppe und

R⁸ eine Alkylengruppe

bedeuten.

2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die N-heterocyclische Verbindung eine Acridin-, Phenazin-, Chinoxalin- oder Chinolinverbindung ist.

3. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die N-heterocyclische Verbindung in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-% darin enthalten ist.

4. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es je 0,1 bis 4 Gew.-% an Verbindung (d) und Verbindung (e) enthält.

5. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 20 Gewichtsteile der Gesamtmenge an (d)+(e) je 1 Gewichtsteil N-heterocyclische Verbindung (c) enthält.

6. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis von (d) zu (e) 3 : 1 bis 1 : 3 beträgt.

7. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel wasserunlöslich und in wäßrig-alkalischen Lösungen löslich ist.

8. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 bis 90 Gew.-% Bindemittel und 10 bis 75 Gew.-% an polymerisierbaren Verbindungen enthält.

9. Photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und einer photopolymerisierbaren Schicht, die als wesentliche Bestandteile

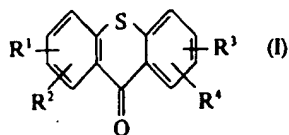
a) ein polymeres Bindemittel,

b) eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer endständigen ethylenischen Doppelbindung und

c) eine N-heterocyclische Verbindung als Photoinitiator

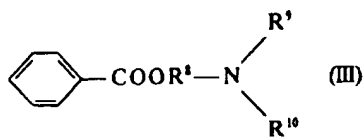
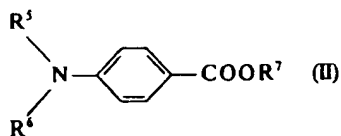
enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weitere Photoinitiator-Komponenten

d) ein Thioxanthonderivat der Formel I



und

e) eine Dialkylaminoverbindung einer der Formeln II oder III



enthält, worin

R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff- oder Halogenatome oder Alkyl-, Alkoxy-, Carboxyl-, Alkoxycarbonyl- oder Aryloxycarbonylgruppen,

R⁵, R⁶, R⁹ und R¹⁰ Alkylgruppen,

R⁷ eine Alkyl- oder Alkoxyalkylgruppe und

R⁸ eine Alkylengruppe

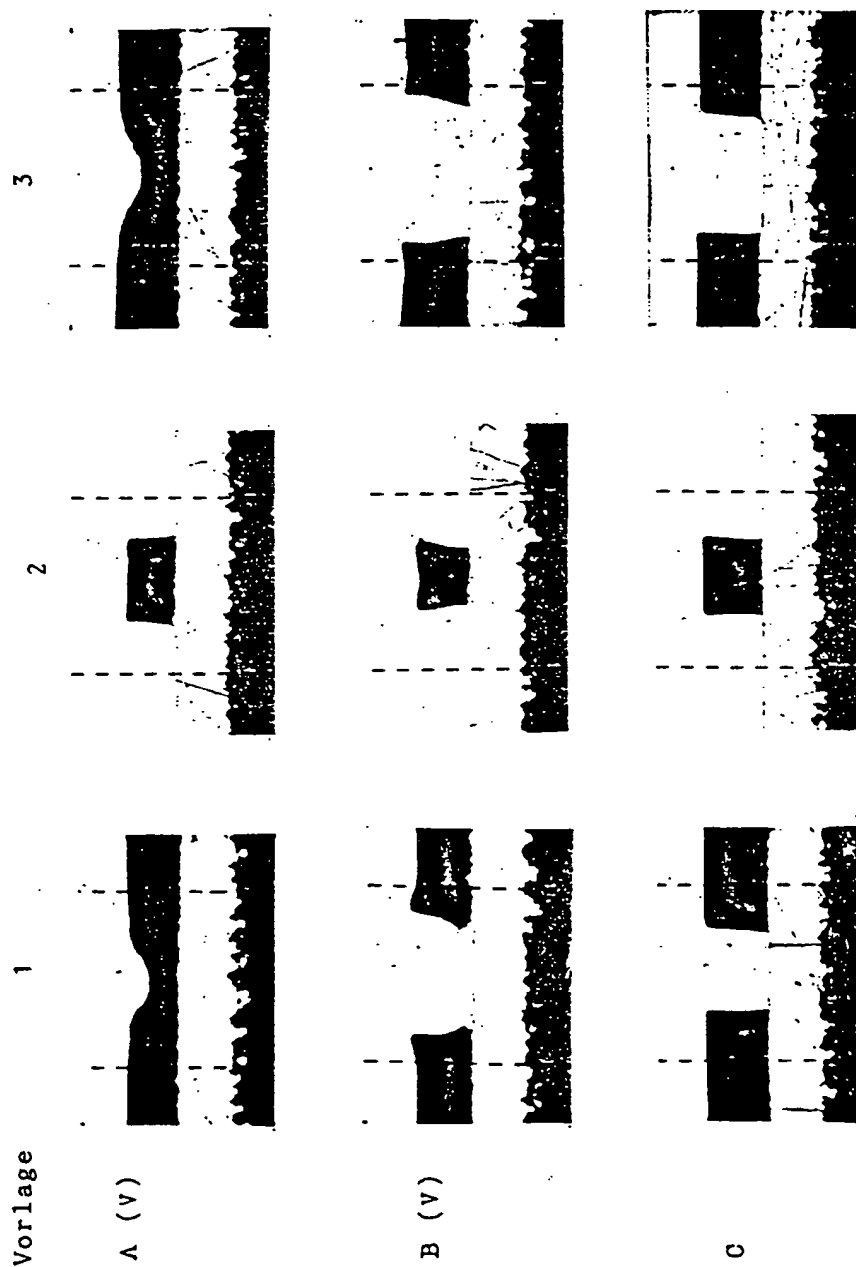
bedeuten.

10. Photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtträger eine flexible transparente Kunststoffolie ist, die mit der photopolymerisierbaren Schicht abtrennbar verbunden ist und daß die Schicht auf der dem Schichtträger abgewandten Seite eine flexible Abdeckfolie trägt, deren Haftung an der photopolymerisierbaren Schicht geringer ist als die des Schichtträgers.

— Leerseite —

This Page Blank (uspto)

Figur 1



Figur 2

